

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年6月10日 (10.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/048480 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09B 55/00,  
69/06, C09K 3/00, G02B 5/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014642

(22) 国際出願日: 2003年11月18日 (18.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-339110  
2002年11月22日 (22.11.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本カーリット株式会社 (JAPAN CARLIT CO., LTD.) [JP/JP];  
〒101-0024 東京都千代田区神田和泉町1番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山野 進 (YAMANOBE, Susumu) [JP/JP]; 〒377-0004 群馬県  
渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社電子材料事業本部内 Gunma (JP). 田村 正明

(TAMURA, Masaaki) [JP/JP]; 〒377-0004 群馬県 渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社電子材料事業本部内 Gunma (JP). 山口 容史 (YAM-AGUCHI, Yoji) [JP/JP]; 〒377-0004 群馬県 渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社電子材料事業本部内 Gunma (JP). 山本 秀雄 (YAMAMOTO, Hideo) [JP/JP]; 〒377-0004 群馬県 渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社電子材料事業本部内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 小野 信夫, 外 (ONO, Nobuo et al.); 〒101-0024 東京都千代田区神田和泉町1-13-1 水戸部ビル4階 Tokyo (JP).

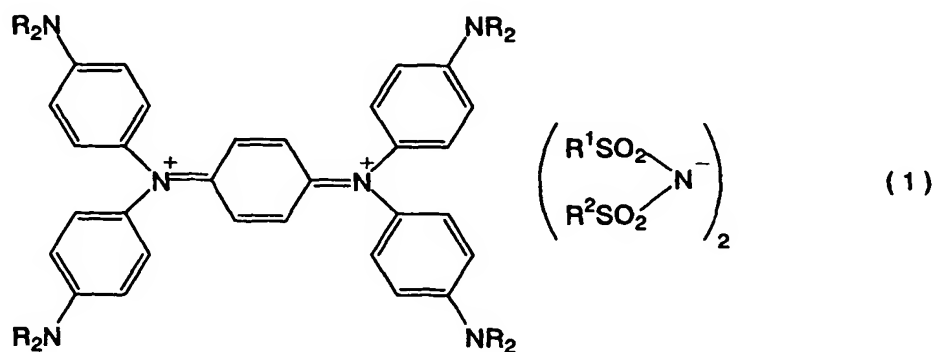
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特

[続葉有]

(54) Title: COLORING MATTER ABSORBING NEAR-INFRARED RAY AND FILTER FOR CUTTING OFF NEAR-INFRARED RAY

(54) 発明の名称: 近赤外線吸収色素及び近赤外線遮断フィルター



(57) Abstract: A coloring matter absorbing a near-infrared ray which comprises a diimmonium salt containing a sulfonimide as an anion component, represented by the general formula (1): (1), wherein R may be the same or different and represents a moiety selected from the group consisting of an alkyl group, a halogenated alkyl group, a cyanoalkyl group, an aryl group, a hydroxyl group, a phenyl group and a phenylalkylene group, and R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> may be the same or different and each represent a fluoroalkyl group, or together form a fluoroalkylene group. The coloring matter absorbing a near-infrared ray is excellent in the resistance to heat and moisture, and thus exhibits an ability of absorbing a near-infrared ray not lowering for a long period of time. A filter for cutting off a near-infrared ray manufactured by using the coloring matter can be advantageously used for wide applications such as a plasma display panel, an optical lens, a glass for an automobile and a glass for a building material, due to its excellent resistance to heat and moisture.

[続葉有]



許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

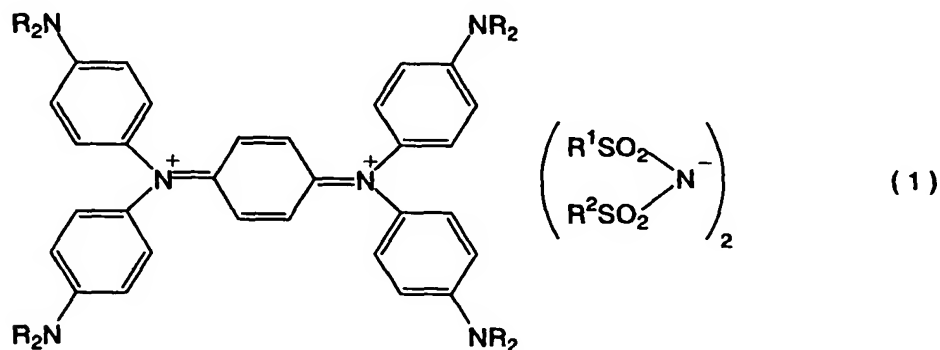
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

一般式(1)で表されるスルホンイミドをアニオン成分とするジイモニウムの塩からなる近赤外線吸収色素が開示されている。



(式中、Rは、同一又は異なって、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、シアノアルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、フェニル基及びフェニルアルキレン基からなる群より選ばれる基を示し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ同一又は異なって、フルオロアルキル基を示すか、それらが一緒になって形成するフルオロアルキレン基を示す)

この近赤外線吸収色素は、耐熱性、耐湿性に優れているため、長期にわたって近赤外線吸収能力が低下しない。更には、本発明の近赤外線吸収色素を用いて調製された近赤外線遮断フィルターは、耐熱性や耐湿性に優れているため、プラズマディスプレイパネル、光学レンズ、自動車用ガラス、建材用ガラス等の用途に広く利用し得るものである。

## 明 細 書

### 近赤外線吸収色素及び近赤外線遮断フィルター

#### 技術分野

本発明は、近赤外光領域に吸収を有するジイモニウム塩化合物からなる耐湿性、耐熱性に優れた新規な近赤外線吸収色素及び該色素を含有させてなる近赤外線遮断フィルターに関する。

#### 背景技術

近年、ディスプレイの大型化、薄型化の要求が高まる中、プラズマディスプレイパネル（以下、「PDP」と略記する）が一般に広く普及し始めている。

PDPからは近赤外線が放出され、近赤外線リモコンを使用した電子機器が誤動作を起こしてしまうことから、近赤外線吸収色素を用いたフィルターで近赤外線を遮断する必要がある。

また、光学レンズ、自動車用ガラス、建材用ガラス等の用途にも近赤外線遮断フィルターが広く利用されている。

これらの用途に用いられる、近赤外線遮断フィルターは、可視光領域を透過しつつ、効果的に近赤外光領域を吸収し、更に、耐熱性、耐湿性の高い特性が求められる。

従来、ジイモニウム塩化合物を含有する各種近赤外線遮断フィルターが提案されている（例えば、特開平10-180922号公報参照）。

該公報には、ジイモニウム塩系の近赤外線吸収色素が各種例示されているが、これらの中でも比較的耐熱性、耐湿性に優れた、例えばアニオン成分がビス（ヘキサフルオロアンチモン酸）であるN, N, N', N' -テトラキス {p - ジ（n - ブチル）アミノフェニル} - p - フェニレンジイモニウム塩が一般的に

用いられている。

しかしながら、該色素は、耐熱性、耐湿性が不十分であり、使用中に色素が分解し、近赤外線吸収能力が低下し、また分解により生成したアミニウム塩が可視光線領域に吸収を生じることから、可視光透過率が低下し、黄色に呈色して色調を損なってしまう、という問題点があった。

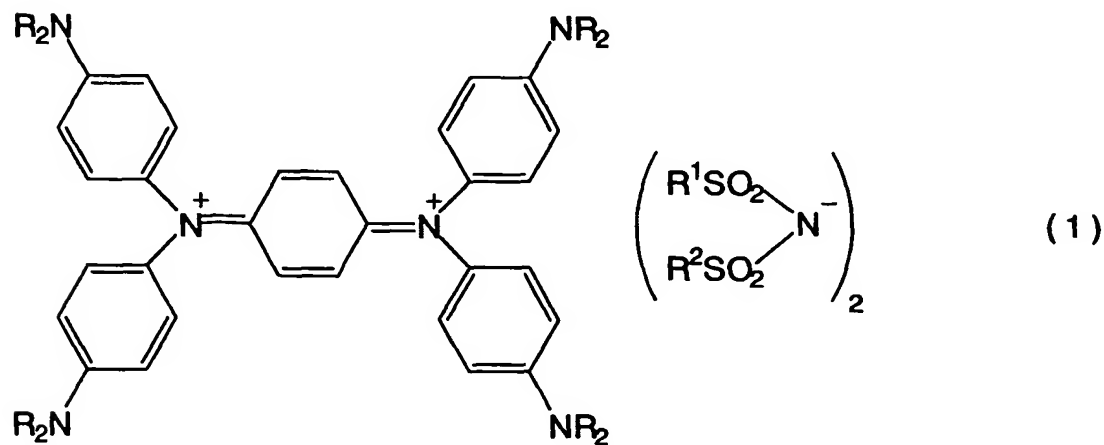
更に、上記色素はアニオン成分に重金属を含有しており、大量に使用した場合には環境を汚染する、という問題があった。

本発明の目的は、第一に耐熱性、耐湿性に優れ、長期にわたって近赤外線吸収能力が低下しない新規の近赤外線吸収色素を提供することであり、第二の目的は、耐熱性、耐湿性に優れた近赤外線遮断フィルターを提供することである。

### 発明の開示

本発明者らは鋭意検討した結果、特定のアニオン成分を有するジイモニウム塩からなる近赤外線吸収色素が耐熱性、耐湿性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、一般式（１）で表されるスルホンイミドをアニオン成分とするジイモニウム塩からなる近赤外線吸収色素である。



（式中、Rは、同一又は異なって、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、シア

ノアルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、フェニル基及びフェニルアルキレン基からなる群より選ばれる基を示し、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ同一又は異なって、フルオロアルキル基を示すか、それらが一緒になって形成するフルオロアルキレン基を示す)

更に本発明は、一般式(1)において、 $R^1$ 及び $R^2$ が、同一でも異なっているてもよい炭素数1～8のパーフルオロアルキル基である近赤外線吸収色素である。

また本発明は、一般式(1)において、 $R^1$ 及び $R^2$ が一緒になって形成されるフルオロアルキレン基が、炭素数2～12のパーフルオロアルキレン基である近赤外線吸収色素である。

更に本発明は、上記近赤外線吸収色素を含有させてなる近赤外線遮断フィルターである。

### 図面の簡単な説明

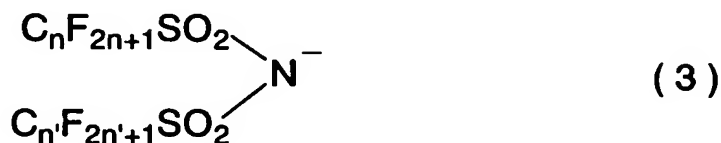
図1は、実施例1で作製した近赤外線遮断フィルターの透過率のスペクトルである。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明の近赤外線吸収色素は、上記一般式(1)で表されるスルホンイミドをアニオン成分とするジイモニウム塩からなる。ここで、本明細書中において近赤外線とは、波長760～2000nmの範囲の光を意味する。

一般式(1)中のアニオン成分における $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ同一でも異なっているてもよいフルオロアルキル基又はそれらが一緒になって形成されるフルオロアルキレン基であれば、置換されているフッ素原子の数や炭素数には特に限定はないが、好ましい $R^1$ 及び $R^2$ の例としては、同一でも異なっているてもよいフルオロアルキル基又はそれらが一緒になって形成されるフルオロアルキレン基である。

もよい炭素数 1～8 のパーフルオロアルキル基が挙げられる。すなわち、アニオン成分の好ましい一例としては、一般式 (3) で表されるアニオン成分が挙げられる。



(式中、 $n$  及び  $n'$  は、1～8 の整数を示す)

ここで、 $n$  と  $n'$  としては、更に好ましくは 1～4 の整数である。好ましい具体例としては、例えば、パーフルオロアルカンスルホニル基が同一 ( $n = n'$ ) のビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド、ビス(ペンタフルオロエタンスルホン)イミド等；パーフルオロアルカンスルホニル基が異なる ( $n \neq n'$ ) ペンタフルオロエタンスルホントリフルオロメタンスルホンイミド、トリフルオロメタンスルホンヘプタフルオロプロパンスルホンイミド、ノナフルオロブタンスルホントリフルオロメタンスルホンイミド等が挙げられ、これらの中でも、パーフルオロアルカンスルホニル基が同一 ( $n = n'$ ) で、かつ  $n$  と  $n'$  が、1 又は 2 であるビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド又はビス(ペンタフルオロエタンスルホン)イミドが、近赤外線吸収能力の点で更に好ましい。

また、一般式 (1) 中のアニオン成分における  $R^1$  及び  $R^2$  の好ましい別の例としては、これらが一緒になって形成される炭素数 2～12 のパーフルオロアルキレン基が挙げられる。すなわち、アニオン成分の好ましい例としては、一般式 (4) で表されるアニオン成分が挙げられる。



(式中、mは、2～12の整数を示す)

ここで、mは好ましくは、2～8であり、特に好ましくは、mが3であり、下記の一般式(5)で表される1, 3-ジスルホニルヘキサフルオロプロピレンイミドが、アニオン成分として挙げられる。



上記炭素数2～12のパーフルオロアルキレン基は、耐熱性をより向上させるので好ましい。

更に、一般式(1)中、Rは、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、シアノアルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、フェニル基およびフェニルアルキレン基からなる群より選ばれる置換基であり、これらは同一であっても異なってもよい。

Rとしては、上記置換基であれば特に限定はされないが、炭素数1～8の直鎖若しくは側鎖を有するアルキル基、ハロゲン化アルキル基、シアノアルキル基等が好ましく、炭素数2～6の直鎖アルキル基が特に好ましい。

一般式(1)中のRとして、特に好ましいものの具体例としては、例えば、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソアミル基等が挙げられる。

また、Rの好ましい別の例として、一般式（２）で表されるフェニルアルキレン基を挙げることも出来る。



（式中、Aは、炭素数１～１８の直鎖又は側鎖を有するアルキレン基を示し、環Bは置換基を有していてもよいベンゼン環を示す。）

一般式（２）のフェニルアルキレン基において、アルキレン基の炭素数は、１～８であることが特に好ましい。

更に、一般式（２）のフェニルアルキレン基におけるフェニル基は、置換基を有していなくてもよいが、アルキル基、水酸基、スルホン酸基、アルキルスルホン酸基、ニトロ基、アミノ基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基及びハロゲンからなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基を有していてもよい。好ましくは置換基を有していないフェニル基である。

かかるフェニルアルキレン基として具体的には、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピレン基、フェニル- $\alpha$ -メチルプロピレン基、フェニル- $\beta$ -メチルプロピレン基、フェニルブチレン基、フェニルペンチレン基、フェニルオクチレン基等が挙げられる。

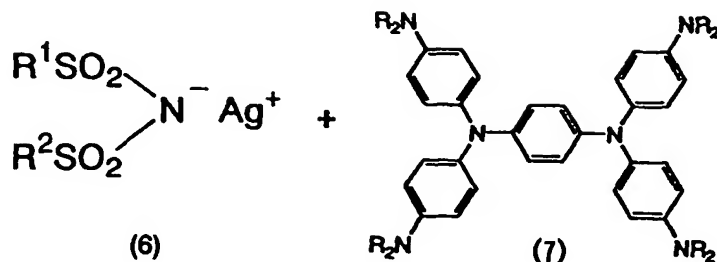
上記一般式（２）で示されるフェニルアルキレン基を用いると、耐熱性の向上が図れるが、最も好ましいものとして、ベンジル基及びフェネチル基が挙げられる。

次に、本発明の近赤外線吸収色素の製造方法について説明する。

一般式（６）で示されるスルホンイミド酸銀誘導体と一般式（７）で示される化合物を、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド（以下、「DMF」と略記する。）、アセトニトリル等の有機溶媒中、温度３０～１５０℃で反応させ、析出した銀を濾別した後、水、酢酸エチル又はヘキサン等の溶媒



を加え、生じた沈殿を濾過することにより、本発明の近赤外線吸収色素を得ることができる。



(式中、R、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、前記した意味を有する)

このようにして得られた上記色素は、これを適当な高分子樹脂と組み合わせ、キャスト法や溶融押し出し法等の公知の方法で、フィルムないしはパネル状にすることにより、本発明の近赤外線遮断フィルターを作製することができる。

キャスト法により本発明の近赤外線遮断フィルターを製造するには、本発明の近赤外線吸収色素を、高分子樹脂及び溶媒を混合させた溶液中に、溶解又は分散させた後、ポリエステルやポリカーボネート等の透明なフィルム、パネル又はガラス基板上に、該溶液を塗布、乾燥させ、フィルム状に成膜させればよい。

上記高分子樹脂としては、公知の透明な樹脂が用いられるが、好ましくは、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート、ウレタン系樹脂、セルロース系樹脂、ポリイソシアナート、ポリアリレート、エポキシ系樹脂等が用いられる。

また、上記溶媒としては特に限定はないが、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の有機溶剤又はこれらを混合させた溶媒を用いることができる。

一方、溶融押し出し法により本発明の近赤外線遮断フィルターを製造するには、本発明の近赤外線吸収色素を高分子樹脂中に、溶融、混練させた後、押し

出し成型によりパネル状に成型すればよい。

上記高分子樹脂としては、公知の透明な樹脂が用いられるが、好ましくは、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート等が用いられる。

本発明の近赤外線遮断フィルターを製造するにあたり、近赤外線吸収色素は、単独で用いてもよいが、波長850nm付近の近赤外線遮断性能を補うために、フタロシアニン類やジチオール系金属錯体等の公知の色素を添加させることもできる。また耐光性を向上させるために、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収色素を添加させて用いてもよい。更に、必要に応じて、可視光領域に吸収を持つ公知色素を添加させて、色調を変化させてもよい。

本発明の近赤外線遮断フィルターの近赤外線透過率は、本発明の近赤外線吸収色素の高分子樹脂に対する混合率を変えることで制御できる。該色素の高分子樹脂に対する混合率に特に限定はないが、好ましくは、高分子樹脂全体に対し、0.01～30質量%（以下、「%」と略記する）の範囲である。混合率が0.01%未満の場合には、近赤外線遮断能力が不十分の場合があり、30%より大きい場合には、可視光線の透過率が低下する場合がある。好ましくは、0.05～30%である。

以上説明した本発明の近赤外線吸収色素は、耐熱性、耐湿性に優れ、長期間にわたって近赤外線吸収能力が低下せず、また重金属を含有しないので環境に対する問題がない。

更に、本発明の近赤外線吸収色素を含有させた本発明の近赤外線遮断フィルターは、近赤外線の遮断が必要とされる種々の用途に用いることができる。具体的には、例えば、PDP用近赤外線遮断フィルター、自動車ガラス用ないし建材ガラス用近赤外線遮断フィルター等に用いることができ、特にPDP用近赤外線遮断フィルターとして好適に用いられる。

更にまた、本発明の近赤外線吸収色素は、CD-R、DVD-R等の光記録媒体用の色素又はクエンチャーとしても用いることができる。

## 実施例

以下に実施例を用いて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。なお実施例中、「質量%」は単に「%」と、「重量部」は単に「部」と略記する。

### 実施例 1

(1) DMF 100 部に、ビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド酸銀 10 部及びN, N, N', N' -テトラキス(p-ジブチルアミノフェニル)-p-フェニレンジアミン 11.8 部を加え、60℃で3時間反応させ、生成した銀を濾別した。

次いで、該濾液に水 200 部を添加し、生成した沈殿を濾過後、乾燥させて、ビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド酸 N, N, N', N' -テトラキス(p-ジブチルアミノフェニル)-p-フェニレンジイモニウム 15.7 部を得た。このものは近赤外線吸収色素であり、最大吸収波長(以下、「 $\lambda_{max}$ 」と略記する。)が 1074 nm、モル吸光係数が 105000 [ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ]であった。また、示差熱分析測定の結果から、融点が 191℃、分解点が 310℃であった。

(2) 次いで、アクリルラッカー系樹脂(綜研化学(株)登録商標サーモラック LP-45M) 6 部に、メチルエチルケトン 25 部及びトルエン 13 部を加えた溶液中に、該色素 2 部を溶解した。この溶液を隙間寸法 200  $\mu m$  のバーコーターを使用して、市販のポリメタクリル樹脂フィルム(厚さ 50  $\mu m$ )上に塗布した。次いで、温度 100℃で3分間乾燥させて、本発明の近赤外線遮断フィルターを得た。

(3) 該フィルターを、温度 80℃の雰囲気下で保存して耐熱性試験を行い、波長 1000 nmにおける初期のモル吸光係数を 100%とし、所定時間経過後のモル吸光係数の百分率を算出して色素残存率とした。

また、温度 80℃ の雰囲気下で保存して所定時間経過後に、波長 480 nm における透過率を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

更に、温度 60℃、湿度 95% の雰囲気下に保存して耐湿熱性試験を行い、耐熱性試験と同様に、色素残存率及び波長 480 nm における透過率を測定した。これらの結果を表 2 に示す。

## 実施例 2

実施例 1 のビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド酸銀 10 部に代えて、ビス(ペンタフロロエタンスルホン)イミド酸銀 12.6 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド酸 N, N, N', N' - テトラキス (p - ジブチルアミノフェニル) - p - フェニレンジイモニウムを得た。このものは近赤外線吸収色素であり、 $\lambda_{max}$  が 1074 nm、モル吸光係数が  $101000 [L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$ 、融点が 185℃、分解点が 301℃ であった。

以下、実施例 1 と同様にして近赤外線遮断フィルターを作製し、耐熱性試験及び耐湿熱性試験を行った。結果を表 1 及び表 2 に示す。

## 比較例

実施例 1 において、ビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド酸銀 10 部に代えて、6 フッ化アンチモン酸銀 8.9 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ビス(ヘキサフルオロアンチモン酸) N, N, N', N' - テトラキス {p - ジ (n - ブチル) アミノフェニル} - p - フェニレンジイモニウムを得た。このものは近赤外線吸収色素であり、 $\lambda_{max}$  が 1074 nm、モル吸光係数が  $101000 [L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$ 、融点が 185℃、分解点が 301℃ であった。

以下、実施例 1 と同様にして近赤外線遮断フィルターを作製し、耐熱性試験

及び耐湿熱性試験を行った。結果を、表 1 及び表 2 に示す。

表 1

耐熱性試験

経過 時間	色素残存率(%)			480nm 透過率(%)		
	実施例 1	実施例 2	比較例	実施例 1	実施例 2	比較例
初 期	100	100	100	77.6	78.1	76.1
120h 後	96.5	95.8	89.7	77.2	77.5	75.6
240h 後	94.4	93.1	85.6	77.3	76.1	72.8
500h 後	92.7	91.8	81.2	76.7	75.8	71.4

表 2

耐湿熱性試験

経過 時間	色素残存率(%)			480nm 透過率(%)		
	実施例 1	実施例 2	比較例	実施例 1	実施例 2	比較例
初 期	100	100	100	76.7	76.1	76.7
120h 後	95.9	94.8	88.9	75.0	74.0	70.3
240h 後	94.4	92.9	84.8	74.5	72.9	68.4
500h 後	91.2	89.8	80.0	73.5	70.8	65.4

この結果から明らかなように、比較例で用いた従来の近赤外線吸収色素は、耐熱性、耐湿熱性が低く、時間の経過と共に分解し、波長 1000 nm 付近の近赤外線領域の吸光係数が低下し、更には分解により生成したアミニウム塩化合物等の吸収が、波長 480 nm 付近の可視光線領域に生じてしまい、可視光

透過率が低下し、黄色に呈色して色調を損なってしまった。

これに比して、本発明の実施例 1 及び実施例 2 の近赤外線吸収色素を含有させた近赤外線遮断フィルターは、耐熱性、耐湿熱性が高く、近赤外線領域の吸収低下が少なく、色素の分解による可視光領域の呈色も発生し難かった。

### 実施例 3

DMF 溶媒 100 部に、N, N, N', N' - テトラキス (p - アミノフェニル) - p - フェニレンジアミン 10 部、置換基原料としてヨウ化ベンジル 55 部、炭酸カリウム 30 部を加え、温度 120℃ で 10 時間攪拌しながら反応させた。

次いで、上記反応液に水 500 部を加え、生成させた沈殿を濾過後、水で洗浄後、温度 100℃ で乾燥させて、N, N, N', N' - テトラキス (p - ジベンジルアミノフェニル) - p - フェニレンジアミン 23.1 部を得た。

上記反応生成物 23.1 部及びアニオン原料としてビス (トリフルオロメタンスルホン) イミド酸銀 32.5 部を、DMF 溶媒 200 部に加えて、温度 60℃ で 3 時間攪拌しながら反応させ、生成した銀を濾別した。

次いで、得られた濾液に水 200 部を添加し、生成した沈殿を濾過し、水で洗浄後、温度 100℃ で乾燥させて、本発明の近赤外線吸収色素 32.2 部を得た。該色素は、前記一般式 (1) の置換基 R が全てベンジル基である、ビス {ビス (トリフルオロメタンスルホン) イミド酸} N, N, N', N' - テトラキス (p - ジベンジルアミノフェニル) - p - フェニレンジイモニウムであった。

### 実施例 4

実施例 3 において、置換基原料としてヨウ化フェネチル 58.5 部を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、本発明の近赤外線吸収色素であるビス {ビ

ス（トリフルオロメタンスルホン）イミド酸} N, N, N', N' - テトラキス（p - ジフェネチルアミノフェニル） - p - フェニレンジイモニウムを得た。

#### 実施例 5

実施例 3 において、置換基原料としてヨウ化（4 - フッ化）ベンジル 5.9. 5 部を用いた以外は、実施例 3 と同様にして、本発明の近赤外線吸収色素であるビス {ビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド酸} N, N, N', N' - テトラキス {p - ジ（4 - フッ化）ベンジルアミノフェニル} - p - フェニレンジイモニウムを得た。

#### 実施例 6

まず、1, 3 - ジスルホンヘキサフルオロプロピレンイミド酸（株式会社ジェムコ製）3. 5 部を水 20 部に溶解し、酸化銀 (I) 1. 4 部を加えて反応させ、次いで濃縮乾固させて、1, 3 - ジスルホンヘキサフルオロプロピレンイミド酸銀 4. 8 部を得た。

次いで、実施例 3 において、置換基原料としてヨウ化フェネチル 5.8. 5 部、アニオン原料として 1, 3 - ジスルホンヘキサフルオロプロピレンイミド酸銀 3.3. 5 部を用いた以外は、実施例 3 と同様にして、本発明の近赤外線吸収色素であるビス（1, 3 - ジスルホンヘキサフルオロプロピレンイミド酸）N, N, N', N' - テトラキス（p - ジフェネチルアミノフェニル） - p - フェニレンジイモニウムを得た。

#### 実施例 7

実施例 3 において、置換基原料としてヨウ化ブチル 4.6. 4 部、アニオン原料として 1, 3 - ジスルホンヘキサフルオロプロピレンイミド酸銀 3.3. 5 部を用いた以外は、実施例 3 と同様にして、本発明の近赤外線吸収色素である

ビス（1，3－ジスルホニルヘキサフルオロプロピレンイミド酸）N，N，N’，N’－テトラキス（p－ジブチルアミノフェニル）－p－フェニレンジイモニウムを得た。

#### 実施例 8

実施例 3 ないし実施例 7 で得た本発明の近赤外線吸収色素について、その  $\lambda_{\max}$  とモル吸光係数を測定した。その結果を表 3 に示す。（表 3 でモル吸光係数の単位は、 $[L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$  である。）

また、実施例 1 と同様にして作製した近赤外線遮断フィルターについて、実施例 1 と同様にして、耐熱性試験及び耐湿熱性試験を行った。結果を表 4 及び表 5 に示す。



表 3

物性値

実施例	近赤外線吸収色素	$\lambda_{\max}$ (nm)	モル吸 光係数
3	ビス{ビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド酸} -N, N, N', N'-テトラキス(p-ジベンジル アミノフェニル)-p-フェニレンジイモニウム	1059	104000
4	ビス{ビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド酸} -N, N, N', N'-テトラキス(p-ジフェネチ ルアミノフェニル)-p-フェニレンジイモニウム	1074	104000
5	ビス{ビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド酸} -N, N, N', N'-テトラキス{p-ジ(4-フ ッ化)ベンジルアミノフェニル}-p-フェニレンジ イモニウム	1051	103000
6	ビス(1, 3-ジスルホニルヘキサフルオロプロピレ ンイミド酸)-N, N, N', N'-テトラキス(p -ジフェネチルアミノフェニル)-p-フェニレンジ イモニウム	1073	104000
7	ビス(1, 3-ジスルホニルヘキサフルオロプロピレ ンイミド酸)-N, N, N', N'-テトラキス(p -ジブチルアミノフェニル)-p-フェニレンジイモ ニウム	1073	104000

表 4

耐熱性試験

経過時間	色素残存率 (%)					480nm 透過率 (%)				
	実 施 例					実 施 例				
	3	4	5	6	7	3	4	5	6	7
初期	100	100	100	100	100	77.2	77.9	77.2	77.9	77.3
120h 後	98.7	99.2	98.7	99.1	98.8	76.8	77.4	76.9	77.5	76.8
240h 後	97.2	98.0	97.4	98.2	97.7	75.8	76.6	76.0	76.7	75.7
500h 後	94.8	96.0	95.2	96.3	94.5	75.3	76.2	75.5	76.3	75.2

表 5  
耐湿熱性試験

経過時間	色素残存率 (%)					480nm 透過率 (%)				
	実 施 例					実 施 例				
	3	4	5	6	7	3	4	5	6	7
初期	100	100	100	100	100	77.1	77.9	77.2	77.9	77.3
120h 後	98.6	99.0	98.5	98.7	98.4	76.1	77.4	76.5	77.4	76.3
240h 後	96.6	97.4	96.5	97.5	96.5	74.0	76.2	74.8	76.5	74.1
500h 後	92.9	94.8	93.3	95.1	92.6	73.1	75.8	73.8	75.9	72.9

表 4 および表 5 に示すように、本発明の実施例 3 ないし実施例 7 の近赤外線吸収色素を含有させた近赤外線遮断フィルターは、耐熱性、耐湿熱性が高く、近赤外線領域の吸収低下が少なく、色素の分解による可視光領域の呈色も発生し難かった。

### 産業上の利用可能性

本発明の近赤外線吸収色素は、耐熱性、耐湿性に優れ、長期間にわたって近赤外線吸収能力が低下せず、また重金属を含有しないので環境に対する問題がない。

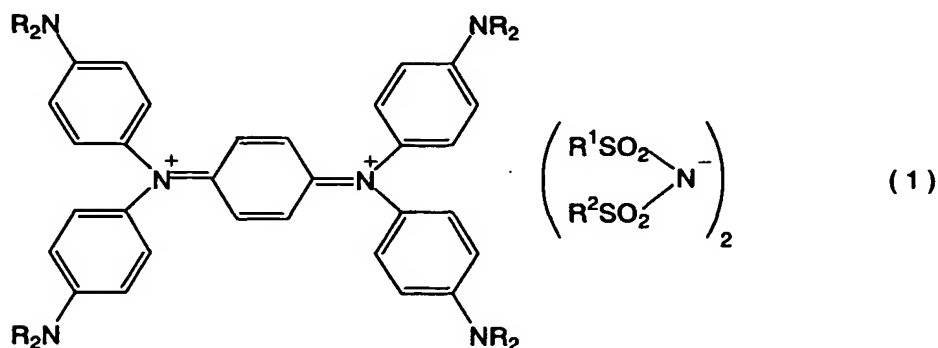
本発明の近赤外線吸収色素を含有させた本発明の近赤外線遮断フィルターは、種々の用途に用いることができ、例えば PDP 用近赤外線遮断フィルター、自動車ガラス用ないし建材ガラス用近赤外線遮断フィルター等が挙げられ、特に PDP 用近赤外線遮断フィルターとして好適である。

更に、本発明の近赤外線吸収色素は、従来の用途である、CD-R、DVD-R 等の光記録媒体用の色素又はクエンチャーとしても用いることができる。

以上

## 請求の範囲

1. 一般式(1)で表されるスルホンイミドをアニオン成分とするジイモニウム塩からなる近赤外線吸収色素。



(式中、Rは、同一又は異なって、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、シアノアルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、フェニル基及びフェニルアルキレン基からなる群より選ばれる基を示し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ同一又は異なって、それぞれフルオロアルキル基を示すか、それらが一緒になって形成するフルオロアルキレン基を示す)

2. R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が、同一でも異なってもよい炭素数1～8のパーフルオロアルキル基である請求項1記載の近赤外線吸収色素。

3. R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が、共にトリフルオロメチル基であるか、共にペンタフルオロエチル基である請求項2記載の近赤外線吸収色素。

4. R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が一緒になって形成するフルオロアルキレン基が、炭素数2～12のパーフルオロアルキレン基である請求項1記載の近赤外線吸収色素。

5. R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が一緒になって形成するフルオロアルキレン基が、ヘキサフ

ルオロプロピレン基である請求項 4 記載の近赤外線吸収色素。

6. R が、炭素数 1～8 の直鎖若しくは側鎖を有するアルキル基、ハロゲン化アルキル基又はシアノアルキル基である請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかの請求項記載の近赤外線吸収色素。

7. R が、一般式 (2) で表されるフェニルアルキレン基である請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかの請求項記載の近赤外線吸収色素。

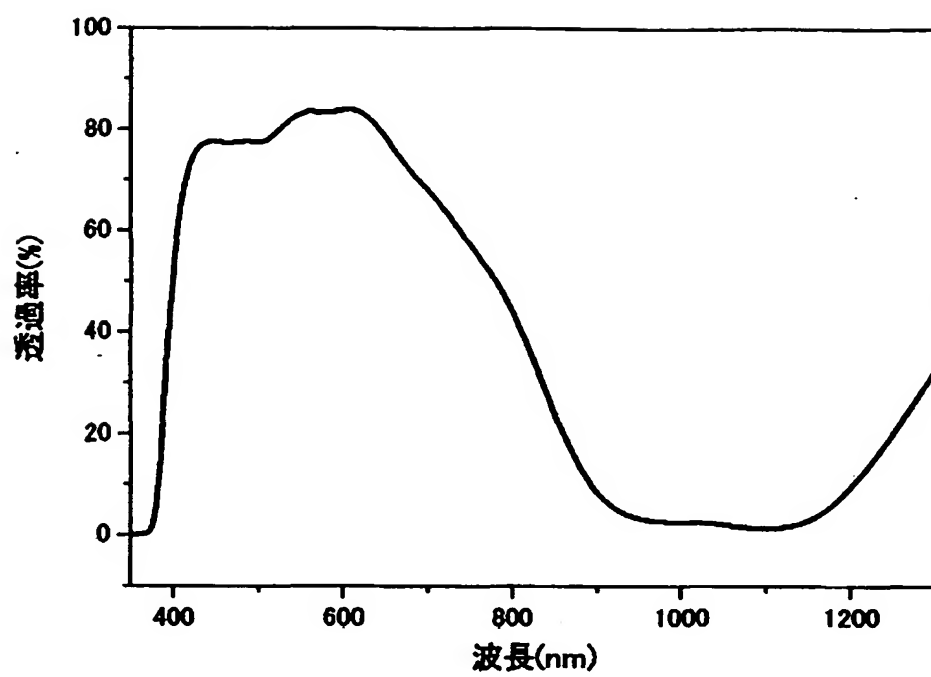


(式中、A は、炭素数 1～18 の直鎖又は側鎖を有するアルキレン基を示し、環 B は置換基を有していてもよいベンゼン環を示す。)

8. R が、ベンジル基又はフェネチル基である請求項 7 記載の近赤外線吸収色素。

9. 請求項 1 ないし請求項 8 のいずれかの請求項記載の近赤外線吸収色素を含有させてなる近赤外線遮断フィルター。

第1図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/JP03/14642

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09B55/00, 69/06, C09K3/00, G02B5/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09B55/00, 69/06, C09K3/00, G02B5/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-180922 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 07 July, 1998 (07.07.98), Full text (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 February, 2004 (04.02.04)

Date of mailing of the international search report  
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09B55/00, 69/06, C09K3/00, G02B5/22

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09B55/00, 69/06, C09K3/00, G02B5/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)  
REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-180922 A (日本化薬株式会社) 1998. 07. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 02. 2004

国際調査報告の発送日

17. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4H

3235

電話番号 03-3581-1101 内線 3443